

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月10日

出願番号

Application Number:

特願2000-243227

出願人

Applicant(s):

株式会社グランドポリマー



2001年 6月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3058783

【書類名】 特許願

【整理番号】 Z-C236-010

【提出日】 平成12年 8月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 是 久 金 造

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 秋 山 直 也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 橋 本 幹 夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 脇 田 陽 一

【特許出願人】

【識別番号】 596059945

【氏名又は名称】 株式会社グランドポリマー

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815973

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質ポリプロピレン系樹脂組成物、その製法およびそれから得られる発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) メルトフローレート (ASTMD 1238、230℃、荷重 2.16 kg) が 0.1～10 g/10 分、メルトテンションが 3～20 g、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が 0.01～25 重量%である改質ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 2】

メルトフローレートが 0.4～15 g/10 分のポリプロピレン樹脂 (B) 98.5～99.7 重量%とペルオキシジカーボネート (C) 0.3～1.5 重量%とを 170～250℃で溶融混練することを特徴とする請求項 1 に記載の (A) 改質ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

ペルオキシジカーボネートが、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートであることを特徴とする請求項 2 に記載の改質ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

ペルオキシジカーボネートが、ジセチルペルオキシジカーボネートであることを特徴とする請求項 2 に記載の改質ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 記載の改質ポリプロピレン系樹脂組成物から得られる発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な改質ポリプロピレン系樹脂組成物およびその製法ならびにこの樹脂組成物を原料とする発泡体に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定のポリプロピレン系樹脂と特定のペルオキシドとを特定の温度で溶融混練して得た

特定の性能からなる改質ポリプロピレン系樹脂組成物およびその改質ポリプロピレン系樹脂組成物から得られる発泡体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に、軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などとして、幅広く利用されている。なかでも、ポリプロピレン系樹脂からなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であり、食品衛生性に優れているところから生鮮食品用トレイとして使用する検討が進められている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂は、結晶性樹脂であるために、溶融時の粘度およびメルトテンションが低く、この樹脂を発泡させる場合、発泡時にセルが破壊しやすいという問題があった。このため、ポリプロピレン系樹脂を発泡させた場合、外観の優れた、二次加工性に優れた、低密度のポリプロピレン発泡体を得ることが困難であった。

【 0 0 0 4 】

ポリプロピレン系樹脂の発泡性を改良する方法として、たとえばポリプロピレン系樹脂に発泡剤と架橋助剤とを添加してその分子を架橋させつつ発泡体を製造する方法（たとえば、特公昭 4 5 - 4 0 4 2 0 号公報参照）が提案されている。しかし、この方法でもポリプロピレン系樹脂のメルトテンションの向上は不十分であり、かつこのようなポリプロピレン樹脂には架橋しない架橋助剤が残存する結果、臭気が強く食品包装用途には不向きとなる。

【 0 0 0 5 】

ポリプロピレン系樹脂にポリエチレンをブレンドして、これが発泡させる方法（たとえば、特公昭 4 4 - 2 5 7 4 号公報参照）なども提案されている。しかし、この方法によるポリプロピレン系樹脂のメルトテンションの向上効果は小さく、二次加工性に優れた発泡体は得られない。

一方、W O 9 9 / 2 7 0 0 7 には発泡剤としてペルオキシジカーボネート化合物を用いると改質ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度が低下しないのみならず、むし

る増加することが記載されている。

【0006】

しかし、この公報に提案されているのはプロピレン単独重合体1種類、ポリプロピレンブロック共重合体1種類、ポリプロピレンランダム共重合体1種類と数種類のペルオキシジカーボネート化合物とを数水準配合した改質ポリプロピレン系樹脂が紹介されているのみで、発泡成形に適した特性の樹脂を得るには、どのような特性を有するポリプロピレンを用いればよいかということの提案は全くなされていない。

【0007】

【発明の目的】

本発明の第1の目的は、発泡性に優れ、食品衛生性に優れ、食品用トレー等に好適な、発泡ポリプロピレンを形成しうるような改質ポリプロピレン系樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、耐熱性に優れ、発泡倍率が高く、二次加工性が優れ、低密度であり、外観美しいポリプロピレン系樹脂発泡体を提供することにある。

【0008】

【発明の概要】

すなわち本発明は、(A)メルトフローレート(ASTM D1238、230℃、荷重2.16kg)が0.1~10g/10分、メルトテンションが3~20g、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が0.01~25重量%である改質ポリプロピレン系樹脂組成物である。

【0009】

本発明の改質ポリプロピレン系樹脂組成物は、メルトフローレート(ASTM D1238、230℃、荷重2.16kg)が0.4~15g/10分のポリプロピレン樹脂(B)98.5~99.7重量%、およびペルオキシジカーボネート(C)0.3~1.5重量%とを170~250℃で熔融混練することにより製造することができる。

【0010】

ペルオキシジカーボネートが、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオ

キシジカーボネートもしくはジセチルペルオキシジカーボネートであることが好ましい。

本発明の発泡性は、ポリプロピレン系樹脂組成物から形成されている。

【 0 0 1 1 】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係る改質ポリプロピレン系樹脂組成物およびその製法について具体的に説明する。

本発明における改質ポリプロピレン系樹脂組成物を製造するための原料ポリプロピレン樹脂は、プロピレン単独重合体あるいは、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数が4～20の α -オレフィンとの共重合体である。ここで、炭素原子数が4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、このうちエチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中の全構成単位に5モル%以下、好ましくは2モル%以下の割合で含んでいてもよい。

【 0 0 1 2 】

前記原料ポリプロピレン樹脂の分子量（重量平均分子量）は、メルトフローレート（ASTMD1238、230℃、荷重2.16kg、g/10分）が0.4～15g/10分好ましくは1～10g/10分、特に1.5～8g/10分のものである。

このような原料ポリプロピレン樹脂には、必要に応じて、他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。このような樹脂またはゴムとしては、たとえばポリエチレン；ポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテン-1、ポリメチルペンテン-1などのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/ブテン-1共重合

体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン／ジエン系単量体共重合体；エチレン／塩化ビニル共重合体、エチレン／塩化ビニリデン共重合体、エチレン／アクリロニトリル共重合体、エチレン／メタクリロニトリル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリルアミド共重合体、エチレン／メタクリルアミド共重合体、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレン／メタクリル酸共重合体、エチレン／マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸金属塩共重合体、エチレン／メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン／スチレン共重合体、エチレン／メチルスチレン共重合体、エチレン／ジビニルベンゼン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン／ビニル単量体共重合体；ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン系共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル系共重合体などがあげられる。

【 0 0 1 3 】

原料ポリプロピレン樹脂に対するこれらほかの樹脂またはゴムの添加量は、この樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常 25 重量%程度以下であることが好ましい。

さらに、前記の原料ポリプロピレン樹脂には必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属石鹼、塩酸吸収剤などの安定剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明における改質ポリプロピレン系樹脂組成物は、原料ポリプロピレン樹脂とビニル単量体と有機ペルオキシドとを熔融混練することにより製造することもできる。

本発明でいうビニル単量体としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどがあげられる。

【 0 0 1 5 】

本発明では有機ペルオキシドとしては、ペルオキシジカーボネートが用いられる。

本発明におけるペルオキシジカーボネートとは、一般式 $R^1-OC(O)OOC(O)O-R^2$ (ここで、 R^1 および R^2 は CH_3 、 $2-i-C_3H_7O-C_6H_4$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)$ 、 $4-CH_3-C_6H_4$ 、 $C_{13}CC(CH_3)_2$ 、 C_7H_{15} 、 $c-C_6H_{11}CH_2$ 、 $3-t-C_4H_9-C_6H_5$ 、 $C_{13}Si(CH_2)_3$ 、 C_6H_5 、 $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$ 、 $C_6H_5OCH_2CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2$ 、 $Z-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$ 、 $2-CH_3-C_6H_4$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$ 、 $3,4-j-C_6H_3$ 、 $C_{13}C$

、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C1})$ 、 C1CH_2 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})]_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、3, 5-ジ- CH_3 - C_6H_3 、 C_8H_{17} 、 C_2H_5 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、2-オキソ-1, 3-ジ オキサン-4- CH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C1})\text{CH}_2$ 、4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ 、i- C_4H_9 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C1})\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ 、2- $\text{C1c}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、c- C_6H_{11} 、 $\text{C1CH}_2\text{CH}_2$ 、4- $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}]-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ 、ステアリル、1-ナフ チル、4-t- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_{10}$ 、2, 4, 5-トリ- $\text{C1}-\text{C}_6\text{H}_2$ 、 $\text{C1}(\text{C} \text{H}_2)_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、9-フロレニル、4- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ 、2-i- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ 、3- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ 、Br CH_2CH_2 、3- CH_3 -5-i- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_3$ 、 Br_3CCH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC} \text{H}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{HC}_2=\text{CH}$ 、i- C_3H_7 、2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $\text{C1}_3\text{CC} \text{H}_2$ 、 C_5H_{11} 、c- $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 、4-t- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 C_6H_{13} 、 C_3H_7 、 $\text{C} \text{H}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、2-i- C_3H_7 -5- CH_3 - c- C_6H_9 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 、t- C_4H_9 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ 等である。ここで、i はアイソを、t はターシャリーを、z はシスを、c はサイクリックを 意味している。

【0016】

これらの化合物のうち好ましい化合物としては、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネートおよびジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、およびビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート等を挙げることができる。

【0017】

これらのうちではビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートが架橋効果が優れているため、特に好ましい。

前記有機ペルオキシドの添加量は、原料ポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、0.1~1.5重量部好ましくは0.3~1.5重量部の範囲内にあることが好ましく、特に0.5~1.0重量部の範囲内にあることがさらに好まし

い。

【 0 0 1 8 】

前記有機ペルオキシドの添加量が、前記の範囲より少ない場合には、改質効果を十分にえられない傾向があり、一方前記の範囲より多い場合、ゲル成分が生成し、発泡性を損なうばかりかペルオキシドの分解物により改質ポリプロピレンの食品衛生性が損なわれたり、臭気の問題を生じたりすることがある。

本発明では、まずこのような原料ポリプロピレン系樹脂、有機ペルオキシドおよび必要に応じて他の添加剤をリボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルブレンダー等で混合する。

【 0 0 1 9 】

混合された原料ポリプロピレン系樹脂、有機ペルオキシドおよび必要に応じて添加されるそのほかの添加材料は次いで溶融混練することにより、弱架橋されたポリプロピレン組成物を得ることができる。溶融混練の装置としては、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型かく攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機などを採用することができる。

【 0 0 2 0 】

これらのうち、とくに2軸押出機が十分な混練が可能でかつ生産性に優れる点から好ましい。また、各々の材料を十分に均一に混合するために、前記溶融混練を複数回繰返してもよい。

また、溶融混練時の加熱温度が170～250℃、好ましくは180～220℃である。この温度範囲で溶融混練すると、原料ポリプロピレン系樹脂が十分に溶融し、かつ架橋剤が完全に分解して得られる組成物が成形時に更に性状を変化させることがないため好ましい。また溶融混練の時間は、一般に10秒間～5分間、好ましくは30秒～60秒間である。

【 0 0 2 1 】

本発明の発泡体を製造するには、主として次の2つの方法を例示することができる。(1)：上記の方法で得た改質ポリプロピレン系樹脂組成物と分解型発泡剤と必要に応じて他の添加剤を含む組成物を溶融加熱し、発泡成形することによ

り製造することができる。

本発明の発泡体の製法の別の例としては、(2) 溶融させた状態の改質ポリプロピレン系樹脂組成物に揮発型発泡剤を圧入したのち、押出機により押し出すことにより発泡体をうる方法を挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

前記方法(1)の場合には、発泡剤として分解型発泡剤を用いる。分解型発泡剤は発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガス等の気体を発生する化合物であって、無機系の発泡剤であっても有機系の発泡剤であってもよく、また気体の発生を促す有機酸等を併用添加してもよい。

分解型発泡剤の具体例として、次の化合物をあげることができる。

【 0 0 2 3 】

(a) 無機系発泡剤：重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム。

(b) 有機系発泡剤：N，N'－ジニトロソテレフタルアミド、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のN－ニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド、p，p'－オキシビス（ベンゼンスルフェニルヒドラジド）、ジフェニルスルフォン－3，3'－ジスルフォニルヒドラジド等のスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4，4'－ジフェニルジスルフォニルアジド、p－トルエンスルフォニルアジド等のアジド化合物。これらの中では、重炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩または炭酸水素塩が好ましい。

【 0 0 2 4 】

前記の発泡剤の添加量（混練量）は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲内にあることが好ましい。

また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、クエン酸等の有機カルボン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。

。必要に応じて用いられる該発泡核剤は、通常、改質ポリプロピレン系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ~ 2 重量部添加して用いられる。

【0 0 2 5】

前記発泡方法（1）の場合には、前記改質ポリプロピレン系樹脂組成物と前記分解型発泡剤とを共に溶融押出機に供給し、適宜の温度で溶融混練しながら発泡剤を熱分解させることにより気体を発生させ、この気体を含有する溶融状態の改質ポリプロピレン系樹脂組成物をダイより吐出することにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、通常溶融混練温度が 1 7 0 ~ 3 0 0 ℃、溶融混練時間が 1 ~ 6 0 分間で行うことができる。

【0 0 2 6】

前記発泡方法（2）の場合には、発泡剤として揮発型発泡剤を用いることができる。このうち好ましい揮発型発泡剤としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、チッ素、空気などの無機ガス；水などの 1 種または 2 種以上を挙げることができる。

【0 0 2 7】

前記（2）の方法における発泡剤の添加量（混練量）は、発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、改質ポリプロピレン系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、0. 5 ~ 1 0 0 重量部の範囲内にあることが好ましい。

また、前記方法（2）の場合には、押出機内で前記改質ポリプロピレン系樹脂

組成物を溶融させ、この押出機内に前記揮発型発泡剤を圧入し、高压に保持しつつ溶融状態にある改質ポリプロピレン系樹脂組成物と混練し、充分に混練された改質ポリプロピレン系樹脂組成物と揮発型発泡剤との混練体をダイより押出す。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、樹脂の種類により異なるが、溶融混練温度が130～300℃、溶融混練時間が1～120分間であることが通常である。

【0028】

前記(1)の方法においても、前記(2)の方法においても、押出機で溶融し、発泡セルを有する溶融物をTダイもしくは円筒状のダイより吐出し、好ましくはシートを成形することにより、発泡体に成形しうる。円筒状のダイより吐出した場合は、通常円筒状シートを1つまたは複数に切り分けた後に平滑にしたシートを引き取る。

【0029】

本発明における発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が $0.09 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、特に $0.15 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。従って、改質ポリプロピレン組成物の発泡倍率は、好ましくは1.3～10倍、特に1.6～6倍発泡の範囲である。

【0030】

また、本発明の発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

また、本発明における発泡体の製法において、製造しうる形状としてはシート状やボード状などの板状、チューブ状あるいは袋状などの中空状、円柱状、だ円柱状、角柱状あるいはストランド状などの柱状、粒子状など様々な形状があげられる。

【0031】

本発明の改質ポリプロピレン組成物はメルトテンションが高く、かつMFRが適度であることから、特に発泡シート状に成形することに適している。

本発明の改質ポリプロピレン組成物から製造された発泡シートは二次形成が良好であり、熱圧空成形または真空成形により、発泡シートからトレー等を多量に成形することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明のポリプロピレン発泡体は軽量で剛性が高く、かつ耐薬品性、食品衛生性に優れていることから、従来ポリスチレンが使用されていた食品包装用、特にカップラーメン、アイスクリーム容器、魚、肉のトレー等に使用することができる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

つぎに本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

【実施例 1】

プロピレン単独重合体（（株）グランドポリマー J 1 0 4 MFR : 8. 0 g / 1 0 分、ポリプロピレン a） 1 0 0 重量部とラジカル重合開始剤としてビス（4 - t - ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート（化薬アクゾ（株）製、パーカドックス 1 6） 1. 0 重量部とを同方向完全噛合型 2 軸押出し機（（株）テクノベル製、K Z W 2 5 - 3 0 M G, スクリュー径 3 1 m m ϕ 、L / D = 3 0）を用いて、樹脂温度 1 9 0 $^{\circ}$ C、スクリュー回転速度 1 5 0 r p m（平均滞留時間 3 0 秒）で溶融混練し、溶融押出しにより改質ポリプロピレン A のペレットを得た。

【 0 0 3 5 】

この改質ポリプロピレン組成物 A ペレットで、MFR、メルトテンションを測定、ゲル分率を算出した。結果を表 1 に示す。参考として分子量分布（Mw / Mn）を併せて記載した。

なお、メルトフローレート（MFR）は A S T M D 1 2 3 8 の方法により 2 3 0 $^{\circ}$ C、荷重 2. 1 6 k g で測定した値（g / 1 0 分）である。

【 0 0 3 6 】

メルトテンションは、メルトテンション測定装置（東洋精機製作所（株）製）を用いて、オリフィス（ $L = 8.00 \text{ mm}$ 、 $D = 2.095 \text{ mm}$ ）、設定温度： 230°C 、ピストン降下速度 30 mm/min 、巻取り速度 4 mm/min の条件で、ロードセル検出付きプーリーの巻取り荷重を測定した値である。

M_w および M_n は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定された値である。たとえば、Waters社製の150C型機を用い、ポリマーラボラトリーズ社製のカラムPlmixedBを取り付け、測定温度を 135°C とし、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを使用し、ポリマー濃度 0.15 重量%のサンプル量を $400 \mu\text{l}$ 供給し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から M_w および M_n を求めることができる。

【0037】

ゲル分率は、#400メッシュの金網中に試料を約 2 g 装入し、沸騰パラキシレン還流で6時間抽出を行い、金網内に残存した物の重量から下記の式で算出した。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{残存物量}[\text{g}] / \text{仕込み量}[\text{g}]) \times 100$$

【0038】

【実施例2～3】

実施例1で用いたラジカル開始剤の配合量をそれぞれ 1.5 重量部、および 0.5 重量部に変更する以外は実施例1と同様に行い、改質ポリプロピレンB、Cを得た。結果を表1に示す。

【0039】

【比較例1～2】

実施例1で用いたプロピレン単独重合体aの代わりにMFRがそれぞれ 0.3 g/10分 および 20 g/10分 のポリプロピレンbとポリプロピレンcを用いる以外は実施例1と同様にして、改質ポリプロピレン組成物DとEを得た。これらの改質ポリプロピレン組成物につき実施例1と同様にして性状を測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【比較例3】

実施例 1 において、ラジカル開始剤の配合量を 0.1 重量部に変更する以外は実施例 1 と同様に行い、改質ポリプロピレン F を得た。結果を表 1 に示す。

【0041】

【比較例 4】

実施例 1 で用いたラジカル開始剤の代わりに、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン(パーヘキシン 25B、日本油脂社製)を用いる以外は実施例 1 と同様に行い、改質ポリプロピレン G を得た。結果を表 1 に示す。

【0042】

【実施例 4】

改質ポリプロピレン樹脂組成物 A のペレット 100 重量部、発泡剤マスターバッチ(商品名 PE-RM410EN、大日精化(株)製、重炭酸ナトリウム/クエン酸配合品)3 重量部とをタンブラーブレンダーで 3 分間混合した。この混合物を先端に 80 mm φ のサーキュラーダイおよび 190 mm φ のマンドレルが設けられた 65 mm 単軸押出機(L/D=28)を用いて、厚さ 0.8 mm の環状発泡シートを成形した。この製造装置における環状発泡シートの膨比は 2.4 であった。この環状発泡シートの 1 角を切り開いて平滑シートとして引取機により引き取った。

【0043】

得られた発泡シートの発泡倍率、外観、セル形状および二次成形性(真空成形性)につき評価した。結果を表 2 に示す。

シート外観：目視で評価基準により評価した。

外観の評価基準：○：未発泡部位や凹凸、コルゲート見られない。×：未発泡部位や凹凸、コルゲートが見られる。

【0044】

発泡倍率 M：重量と水没法により求めた体積とから見かけ密度(D)を算出し、真比重(0.90)から「 $M = 0.90 / D$ 」で求めた。

セル形状：発泡シート断面の SEM 観察を行い、気泡の状態観察を行った。隣接する気泡同士がお互い独立している場合を“独立”、繋がっている場合を“連

通”とし、評価した。

【 0 0 4 5 】

二次加工性：直径が 5 0 m m、深さが 3 0 m m、4 0 m m、5 0 m m の 3 個のカップを同時に真空成形できる金型を用いてシートを 1 6 0 ℃ で 2 分加熱後真空成形したときの、成形されたカップの形状を良○、不良 X で、外観を 5 段階で評価した。

【 0 0 4 6 】

【実施例 5 ～ 6、比較例 5 ～ 8】

実施例 4 で用いた改質ポリプロピレン組成物 A をそれぞれ改質ポリプロピレン組成物 B ～ G に変更する以外は実施例 4 と同様にして厚さ 0 . 8 m m の発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例 4 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

したところ、改質ポリプロピレン D は、押出し時の樹脂圧が高いため、一方で改質ポリプロピレン G は樹脂の熔融温度が極度に低下し、シートにすることができなかった。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

表 1

	実施例 - 1	実施例 - 2	実施例 - 3	比較例 - 1	比較例 - 2	比較例 - 3	比較例 - 4
改質ポリプロピレン組成物の原料							
PP 種類	*a	*a	*a	*b	*c	*a	*a
PP 量 [重量%]	99	98.5	99.5	99	99	99.9	99.9
ラジカル重合 開始剤種類	*d	*d	*d	*d	*d	*d	*e
ラジカル重合開始 剤[重量%]	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	0.1	0.1
得られた改質ポリプロピレン組成物の物性							
MFR [g/10min]	3.2	1.0	5.6	0.1	12	7.5	120
Mw/Mn	5.6	5.8	5.6	5.6	4.8	5.4	2.2
マルチテンション [g]	12	16	10	18	6	4	<0.1
ゲル分率	0.3	0.7	0.1	30	0	0	

PP 種類 : a) 未改質 PP (MFR=8g/10 分), b) 未改質 PP (MFR=0.3g/10 分),

c) 未改質 PP (MFR=20g/10 分)

ラジカル重合開始剤 d) ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート

e) 2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン

【0049】

【表 2】

表 2

	実施例 - 4	実施例 - 5	実施例 - 6	比較例 - 5	比較例 - 6	比較例 - 7	比較例 - 8
改質ポリプロピレン	A	B	C	D	E	F	G
【発泡シート】 発泡倍率 外観 セル形状	1.9 ○ 独立	1.8 ○ 独立	1.9 ○ 独立	成形 不可	1.5 ○ 連通	1.3 × 連通	成形 不可
【真空成形】 形状 外観	○ 4	○ 4	○ 3	- -	○ 2	× 1	- -

【0050】

【発明の効果】

特定の性状の原料ポリプロピレン系樹脂とペルオキシジカーボネートとを溶融混

練して得られる改質ポリプロピレン系樹脂組成物は、流動性が優れ、かつメルトテンションが高く、適度な流動性をもっている。この樹脂を原料とする発泡シートは二次加工性が優れ、外観美麗な、耐熱性、食品衛生性に優れた発泡体を成形することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性が優れ、かつメルトテンションが高く、適度な流動性をもつ改質ポリプロピレン系樹脂組成物、その製法、およびこの樹脂を原料とする二次加工性が優れ、外観美しい、耐熱性に優れた発泡体を提供する。

【解決手段】 メルトフローレート（ASTMD1238、230℃、荷重2.16kg）が0.1～10g/10分、メルトテンションが3～20g、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が0.01～25重量%である改質ポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。この改質樹脂組成物は、特定のポリプロピレン樹脂とペルオキシジカーボネートとを熔融混練することにより得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596059945]

1. 変更年月日 1997年 7月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区京橋一丁目18番1号
氏 名 株式会社グランドポリマー